

技 藥 論 簿

液體燃料의 助燃劑試用結果에 對한 報告

韓一セメント 丹陽工場

李 南 龍

< 内 容 >

- | | |
|------------------------|------------------------|
| 1. 序 | 2.2.2 Ring formation |
| 2. 助燃劑使用結果에 對한 報告 | 2.2.3 Clinker 中 SO_3 |
| 2.1 試驗方法과 몇가지 前提 | 2.2.4 經濟性 檢討 |
| 2.2 使用結果에 對한 報告 | 2.2.5 其他 |
| 2.2.1 Heat Consumption | 3. 総 合 |
| tion | |

1. 序

本工場에서는 液體燃料의 助燃劑의 一種인 Gamlenol D.P. 231을 bunker C-oil에 添加, Kiln 部門과 粘土乾燥機 및 raw mill 用 furnace에 使用하여 그 効用性과 經濟性를 調査하였다.

本試驗은 2次에 亘하여 實施되었으며 第1次는 1966年 10月 16日 ~ 11月 14日(約1個月間)에 그리고 第2次 試驗은 今年 2月 10日 ~ 3月 25日 期間中에 施行하였다.

本稿는 第2次 使用結果에 對한 報告書이다.

그 効用性에 對해서는 助燃劑 添加前後의 熱消費量 比較하였고, kiln의 燒過 Ring formation의 推移와 Clinker 中의 SO_3 含量等을 調査比較하였다. 並且 現行價格을 基礎로 그 經濟性를 檢討하였다.

2. 助燃剤使用結果에 對한 報告

2.1 試驗方法과 몇 가지 前提

a) 助燃剤 添加率은 体積比로 1/1,000, 添加方法은 入荷된 Tank Car 豫熱中에 混入시켜 Storage Tank에 一旦 貯藏시키므로써 助燃剤와 Oil 相互間의 混合, 反應時間を 可能한 대로 充分하게 維持하였다.

b) Service Tank 内의 Drain을 隨時로 除去, 水性 Sludge의 水分分離와 Emulsion 破壞効果를 調査하였다.

c) 同試驗期間 前後에 使用한 Oil의 性状 (Viscosity, 反広度水分, 硫黃分 其他 不純物의 含量等)은 같다고 看做한다.

d) 또한 試驗期間을 前後해서 使用된 原燃料의 助成等 諸条件은 大体的으로 큰 變動이 없는 것으로 規定한다.

e) 比較方法은

A : 添加前 20 日間 實績 (1月 20 日 ~ 2月 9 日)

B : 添加時 實績 (2月 10 日 ~ 3月 25 日)

C : 添加中止後 20 日間 實績 (3月 26 日 ~ 4月 15 日)로 区分 三者間의 差異를 比較하였다.

2.2 使用結果에 對한 報告

2.2.1 Heat Consumption

다음의 Table 1은 助燃剤 使用前後の 热消費의 推移를 나타낸 것이다. A区间에서는 Coal과 C-oil의 混燒比는 79對21 (重量比)程度이다. 助燃剤를 使用한 B区间에서는 Clinker ton當 Oil 使用量은 A에서와 大同小異하나 Coal 使用量의 減少로 Oil 混燒比는 22%로 되었다. C区间에서는 oil 使用量이 顯著하게 增加되어 28%線에 達하고 있다.

区分	Oper. hrs.	Clinker Through- put	Fuel Consum		Heat Consum	対比	備 考
			Anth Coal	C-oil			
A	969.23	23,861	134.6	36.8	1,129	100	-
B	2,021.14	52,460	127.9	37.0	1,091	97	助燃剤添加
C	915.10	23,391	117.4	45.7	1,112	98.2	-

Table 1 助燃剤添加와 熱消費變化 (Kiln 部門)

Heat Consumption는 助燃剤 使用時 1,091 Kcal/Kg Cl.로 A, C 区間보다 微小한 減少傾向이 있음을 알 수 있다. 即 A区間에서 보다 38 Kcal/Kg cl. (約 3.0 %), C보다 21 Kcal/Kg.cl. (約 1.8 %) 節減되었다. 이것은 Kiln의 境遇 助燃剤 添加로 燃燒狀態가 改善되는 餘地 (不完全燃燒 → 完全燃燒)가 稀薄함을 示唆해 주는 것이다. 特殊한 境遇를 除外하고는 Kiln에서 oil의 不完全燃燒를 생각할 수 없기 때문이다.

区分	Clay dryer				Raw Mill				備 考
	Oper. hrs.	Clay ※乾燥量	Fuel Consum	対比	Oper. hrs.	raw me- tal 生産量	Fuel Cons- um.	対 比	
A	142.40	1,873	28.5	100	724.10	37,119	6.1	100	
B	268.30	3,823	19.3	82	1,448.35	77,417	5.2	85	助燃剤 添加
C	142.10	1,986	20.6	88	707.25	35,973	5.5	90	

※ Clay 乾燥量은 Dry base]

Table 2. 助燃剤添加와 熱消費變化 (raw mill 部門)

Table 2는 Clay dryer와 Raw Mill 用 Furnace에서 助燃剤 使用으로 因한 燃料消費의 推移를 表示한 것이다. 各 Furnace에는

低圧空氣噴霧型 Oil Burner를 使用하고 있다。 Oil의 Pre-heat-ing은 Service Tank 内部에 있는 Unit Heater에 依해서만 實施되며 Oil은 自然 Head에 依해서 Burner 孔에서 噴出되므로 霧代狀態가 圓滑하지 못한 形便이다。 表에서 알 수 있는 바와 같이 助燃剤 添加時 A區間에 比하면 Clay Dryer에서 約 18%, Raw mill에서 約 15%의 燃料가 節減되고 있다。 한편 C區間과의 対比에서는 Clay Dryer 6.3% Raw Mill 5.5%의 比率로 節減을 가져 왔다。

여기에서 注目되는 것은 A와 C區間의 格差이며 이것은 生粘土 및 原料中 Initial Moisture 等 季節的인 影響에서 然由된 것이 아님가 생각된다。 A區間은 1月下旬~2月上旬에 그리고 C는 3月末에서 4月上旬에 遠한 期間이기 때문이다。

따라서 위의 両者間의 格差를 가져온 主된 原因이 季節的인 影響을 받는데 있다면 A, B間의 対比에서 助燃剤使用으로 因한 燃料消費量 節減量은 18% (Clay Dryer)나 15% (Raw Mill)보다 적어질 것이다。

2.2.2 Ring Formation

Fuel 中의 硫黃分이 燃燒되어 亜黃酸gas (SO_2)가 되고 酸化鐵이나 oil 中에 含有된 Vanadium 触媒下에서 黃酸gas (SO_3)가 生成되며 (註1) 이 SO_3 Gas는 原料中에 들어있는 Alkali 物質 (K_2O , Na_2O)과 結合 低融點의 Alkali Sulphate (K_2SO_4 , Na_2SO_4)를 만들어 Ring Formation의 主要原因이 된다는 것은 周知의 事實이다。 (註2)

Gamlenol D.P. 231은 그 化學作用으로 Oil 燃燒로 因한 黃酸Gas의 生成을 抑制하여 Kiln內에 Ring Formation을 防止하는 効果를 가진다고 報告되어 있으나 (註3)

이에 대해서 実際 使用結果에 依拠 比較 檢討하였다.

区分	Ring 除去		Ring 自然脱落		備考
	回数	運休時間	回数	Piece数	
A	1回	1.30	-		Kiln No.2 2月8日 gun shell 883Pc 使用
B	-	-	3回	毎回約20Pc	Kiln No.1 1回 Kiln No.2 2回
C	-	-	1	約25Pc	Kiln No.1

Table 3은 助燃剤使用前後의 Ring Formation 樣相을 나타낸 것이다
A 地区에서는 Kiln Gun에 依한 1回의 Ring 除去가 있었다.
그러나 B,C区间에서는 Ring의 自然脱落이 각각 3回와 1回있었을뿐
Kiln 運転에 支障을 招來할 程度의 Ring Formation은 없었다。

Table 4는 1966年 7月~12月間의 Ring Formation의 關係를 나타낸 것이다. 表에서 알 수 있는 바와 같이 1966年下半期 Ring除去回数는 8回 Kiln 運休時間 15時間 50分이었다. Table 4와 3을 総合하면 本工場 Kiln의 Ring Formation은 助燃剤添加前에도 크게 問題視되지 아니했으며 助燃剤添加期間中에도 Ring의 自然脱落現象이 尚存한 것으로 미루어 Ring Formation을 防止하기보다는 Ring의 軟質化作用으로 脱落이 容易하게 되는 效果가 있지 않는가 推測이 된다.

2.2.3 Clinker 中 SO₃

Clinker 中 SO₃量의 變化를 論하기 前에 Kiln에서의 Sulphur Cycle에 關해서 言及할 必要가 있다.

Kiln 内部의 位置에 따른 Material 中 Sulphur Content와 Gas 中 Sulphur는 Cycle을 形成하면서 變動된다. 即 Kiln Material 中의 Sulphur Content는 Material 自体溫度가 800°C(이때 Gas

Kiln 別	Ring除去 回数	運休時間			備考
		Ring 除去	Stop burning	計	
Kiln No.1	3 回	3.00	2.30	5.30	
Kiln No.2	5 "	5.35	4.45	10.20	
合 計	8 "	8.35	7.15	15.50	

Table 4. 1966年 下半期의 Ring Formation 頻度

溫度는 $1,200 \sim 1,400^{\circ}\text{C}$ 範囲)가 되기까지는 增加되는 傾向이 있고 그 以上의 溫度에서는 Sulphate의 蒸發과 热分解로 因하여 Kiln Outlet에 到達하기 까지는 漸次的으로 減少된다。 (Fig. 1 參照) 한 例로 Kiln Outlet에 이르는 過程에서 含硫黃化合物의 61~64%가 蒸發되고 Clinker中에 남은 것은 36~39%에 不過하다는 報告가 있다。 (註4)

한편 800°C (Klinker 溫度) 以上에서 热分解되어 SO_2, SO_3 狀態로 된 Sulphur는 燃燒Gas와 같이 Kiln Inlet 쪽으로 移動, Material 温度가 $700 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 以下가 되는 Zone에 이르면 그一部가 再凝結되어 Material에 吸收된다。 이러한 現象은 Lepol Kiln의 境遇大部分이 Hot Chamber와 Kiln Inlet Zone에서 일어난다。

그 殘留分은 Gas 狀態 (SO_2, SO_3)로 Waste Gas와 같이 大氣中에排出된다。 Material에 吸收되어 되돌아온 Sulphur는 Material의 移動에 隨伴되어 다시 Kiln Outlet側을 向하여 올아가다가 Sinter Zone에 到達하면 그 61~64% 程度가 再蒸發하고 나머지 36~39%가 Clinker中에 殘留하게 된다。

이렇게 해서 Kiln System에 潜入된 量과 排出된 量間에 Balance를維持하면서 Sulphur Cycle을 形成한다。

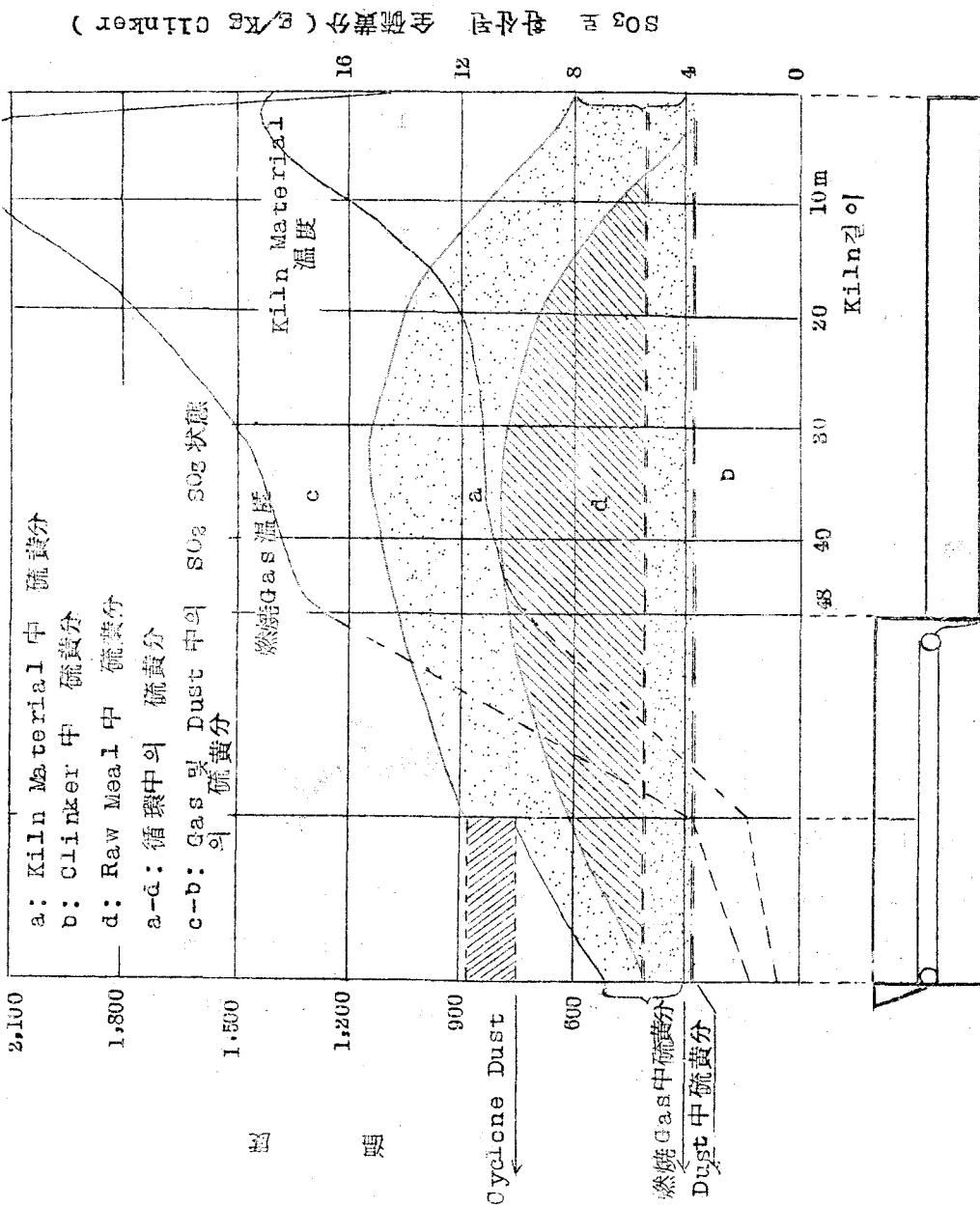


Fig. 1. Kiln Material Clinker Gas 硫質分

Gas 中의 SO_2 나 SO_3 는 Material에 含有된 Alkali 物質과 우선적으로 結合되며 過多量이 存在시에는 CaCO_3 나 CaO 와도 結合하는 것으로 알려져 있다。

따라서 Sulphur Cycle 過程에서 Material에 吸收된 Sulphur는 主로 Alkali의 Sulphate 狀態로 存在한다。

	Clinker 中 SO_3 (平均)		備考
	添加前	添加時	
Test No.1	0.70%	0.43%	添加剤使用 10/16~11/14
Test No.2	0.65%	0.40%	" " 2/10~3/25

Table 5. Clinker 中 SO_3 變化

Table 5는 第1次와 2次試驗에서 Clinker 中의 SO_3 變化를 나타낸 것이다。1. 2次 共히 助燃剤 使用時에는 Clinker 中 SO_3 量이 減少되었다。따라서 Sulphur Balance의 觀點에서 보면 Gas 狀態로 大氣中에 放出되는 Sulphur Content가 增加되는 것으로 推測된다。

Clinker 中의 SO_3 는 Alkali 量이 적을 때 Alkali의 Sulphate (K_2SO_4 , Na_2SO_4) 외에 CaSO_4 狀態로도 存在한다。(註5) 이 CaSO_4 는 無水狀態이므로 Cement에서 緩結剤(Retarder)役割을 못 한다。(註6) 따라서 Clinker 中 K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 는 不純物로 看做할 수 밖에 없다。

以上에서 観察한 바와 같이 Gamlenol 使用의 Clinker 中의 SO_3 Content를 減少시키는 効果를 나타내고 있는 点은 좋은 現象이다。

이로 미루어 Gamlenol은 Kiln 내에서 SO_3 생성을多少抑制하는
効果가 있지 않는가하는 생각을 할 수 있다. 또한 이것은軟質의
Ring Formation과 一聯의 連関性이 있지 않는지?

2.2.4 經済性 檢討

助燃剤使用前後의 燃料費를概算하면 Table 6, Table 7, Table 8
과 같다.

区分	Fuel Consum		燃料費			対比	備考
	Coal	C-oil	燃料費	助燃剤	合計		
A	Kg/ton.CI	Kg/ton.CI	원/ton.CI	-	원/ton.CI	100	非添加
B	134.6	36.8	549	-	549	99.3	添加
				16원/ton.CI.	545		

Table 6. 助燃剤使用前後の燃料費比較 (Kiln 部門)

助燃剤添加前의 燃料費는 Clinker ton 当 549원인데 대해서 助燃剤添加時は 545원으로 4원, 即 0.7%가 節減된 셈이다.

따라서 Kiln에서 助燃剤使用으로 燃料費節減의 餘地는稀薄하다.

区分	Fuel Consum (C-oil)	燃料費			対比	備考
		燃料費	助燃費	合計		
A	Kg/ton.clay	원/ton.clay	-	원/ton.clay	100	非添加
B	23.5	122	-	122.0	89	添加
	19.3	100	8.2	108.2		

Table 7. 助燃剤使用前後の燃料費比較 (Clay Dryer)

Raw Mill 部門의 Furnace에서 助燃剤添加로 節減된 燃料費는
Clay Dryer의 境遇 13.8원 (clay ton 当), Raw Mill, 2.5원 (Ra
w Meal ton 当)으로 각각 11%와 8%에 該當한 数値다.

이것은 Furnace의 燃燒狀態改善度가 要著함을 나타내고 있다。

上記比率로 月間節約額을 概算하면 Kiln에서 約 140,000 원, Clay Dryer에서 35,000 원, Raw Mill 135,000 원 程度이다。 그러나 2.2.1節에서 言及했드시 生粘土나 原料中 Initial Moisture量等 季節的인 影響을 考慮한다면 Clay Dryer와 Raw Mill部門에서의 月間節約可能額은 줄어 들 것이다。

区分	Fuel Consum (C-oil)	燃 料 費			對比	備 考
		燃 料 費	助 燃 劑	合 計		
A	Kg/ton meal	원/ton meal	원/ton meal	원/ton meal	100	非添加
A	6.1	31.7	-	31.7		
B	5.2	27.0	2.2	29.2	92	添 加

Table 8. 助燃剤使用前後의 燃料費比較 (Raw Mill)

2.2.5. 其他

a) 助燃剤添加로 上述한 外에 Oil Supply line의 Sludge量의減少, Filter部分의 沈澱物減少現象을 엿볼 수 있었으나 数值上의比較는 어려웠다。

b) Service Tank의 Drain量이多少增加된 傾向이었으나 助燃剤에 依한 水分 分離効果의 結果인지 或은 다른 外的要因에 基因된 것인지는 確認할 수 없었다。

c) Waste Gas中の SO₂, SO₃, Gas量의 Test는 同試驗期間中에實施되지 아니해서 그 推移를 알 수 없었다。

3. 総 合

液体燃料에 助燃剤를 試用한 結果 Kiln部門에서는 微小한 热消費節減(1.8%~3.0%)이 있었을 뿐이나, Clay Dryer와 Raw Mill部門에서는 각각 18%와 15%의 比率로 热消費量이 減少되었다。

그러나 Initial Moisture 等 試用期間의 季節的인 影響을 勘案할 때 實質的인 減少率은 이 보다 低下될 것이다.

本工場의 Kiln Ring Formation은 助燃剤添加前에도 크게 問題視될 程度로 甚한 便이 아니였으며 試用期間에도 Ring의 自然脫落現象이 尚存한 것으로 미루어 Ring Formation을 防止한다고 하기 보다는 Ring의 軟質化作用으로 脱落이 容易하게 되는 効果가 있지 않는가 推測된다.

同試驗期間中에 Clinker 中 SO₃는 添加前 0.65 %에서 0.40 %로 減少되었다. Clinker 中의 SO₃는 Alkali 量의 多寡에 따라 Alkali의 Sulphate 外에 CaSO₄ 狀態로도 存在하나 이것은 無水 狀態이므로 Cement에서 緩結劑(Retarder)効果는 없을 것이다. 따라서 Clinker 中 K₂SO₄, Na₂SO₄, CaSO₄는 不純物로 看做되는 以上 Clinker 中의 SO₃ Content 減少는 品質面에多少라도 좋은 影響을 것이다. 이로 미루어 Gamlenol D. P. 231은 Kiln 内에서 SO₃ 生成을 어느 程度 抑制하는 効果가 있지 않는가 하는 생각을 할 수 있다.

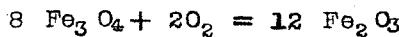
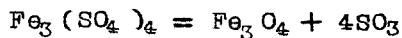
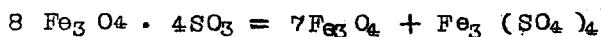
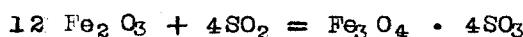
助燃剤試用期間中 燃料費 節減率은 Kiln 部門에서 0.7 %로써 그 減少率은 無視할 程度이다. 即 助燃剤 使用으로 燃料費 節減의 餘地는 稀薄하다. 反面 Clay Dryer와 Raw Mill Furnace 部門에서 燃料費는 각각 11%, 8%가 減少되었다. 그러나 生粘土와 原料中 Initial Moisture의 季節的인 變化等前述한 바와 같은 理由로 實質的인 節減率은 低下될 것이다. 어째면 Kiln에서 보다 Raw Mill 部門에서의 節減率은 큼 것이다.

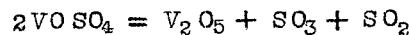
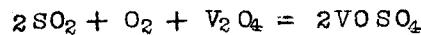
同試驗期間中 Oil Supply line의 Sludge 量의 減少, Filter部分의 附着物 減少現象을 있을 수 있었다.

追記 : 本 Report는 事前에 몇 가지 前提를 했드시 試驗期間을
前後한 原燃料條件等 다른 作用因子(Factor)들은 不變한
것으로 規定하고 그 結果值에 依한 比較를 試圖하였다。
이것은 論拠의 単純化를 為해서 不可避한 것이였으나 實質
的으로 結果에 影響을 미치는 作用因子들은 許多하고 複雜
微妙한 것이다。

한 예로 Ring Formation問題에 있어서만 해도 그 原因으
로 数十, 数百 가지를 헤아릴 수 있으며 또한 時時刻刻으로
變化되고 있는 것이다。熱消費量算出에 있어서도 비록 試
驗期間이 短期라 하여도 一貫된 燃料條件이나 原料條件을
維持한다는 것은 期待難이다。原料條件의 變動에 따라서도
熱消費量은 變할 수 있으며 遷輶條件을 어떤 原則에 符合
시키느냐에 따라서도 또한 變動된다。바로 여기에 同試驗
에 對한 問題点이 内在하는 것이며 本 Report에 對한
스스로의 不滿이기도 하다。그러나 微視的인 内的現象의 総
合이 반드시 어떤 現實에 對한 適切한 表現이 될 수 있는
것도 아니다。따라서 本稿는 原因에서 그 結果를 推理한다
기보다 結果로 부터 그 原因(効用性)을 類推한 것에 不
過하다。

註 1) SO_2 SO_3 生成過程에서 酸化鉄과 Vanadium의 触媒反應
式은 다음과 같다。





註 2) Zement - Kalk - Gips Nr.5 Mai 1962 P. 205~207 參照

註 3) Gamlen Chemical Co. 의 "Gamlen Combustion Control Products in Cement Industry" Dec. F. 1966 報文 參照

註 4) "Heat Transfer in Rotary Kiln" by Dr. Ing. Paul Weber P. 41 參照

註 5) "The Chemistry of Portland Cement" by R.H. Bogue P. 455 參照

Clinker 中 SO_3 Alkali 는 그 양의 多寡에 따라서 다음과 같은 矿物組織을 形成한다.

i) $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF-CaSO_4-Na_2SO_4-K_2SO_4$

ii) $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF-NC_8A_3-Na_2SO_4-3K_2SO_4-Na_2SO_4$

iii) $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF-NC_8A_3-KC_{23}S_{12}-3K_2SO_4-Na_2SO_4$

iv) $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF-KC_{23}S_{12}-3K_2SO_4-Na_2SO_4-K_2SO_4$

註 6) "The Chemistry of Portland Cement" by R. H. Bogue P. 492 參照

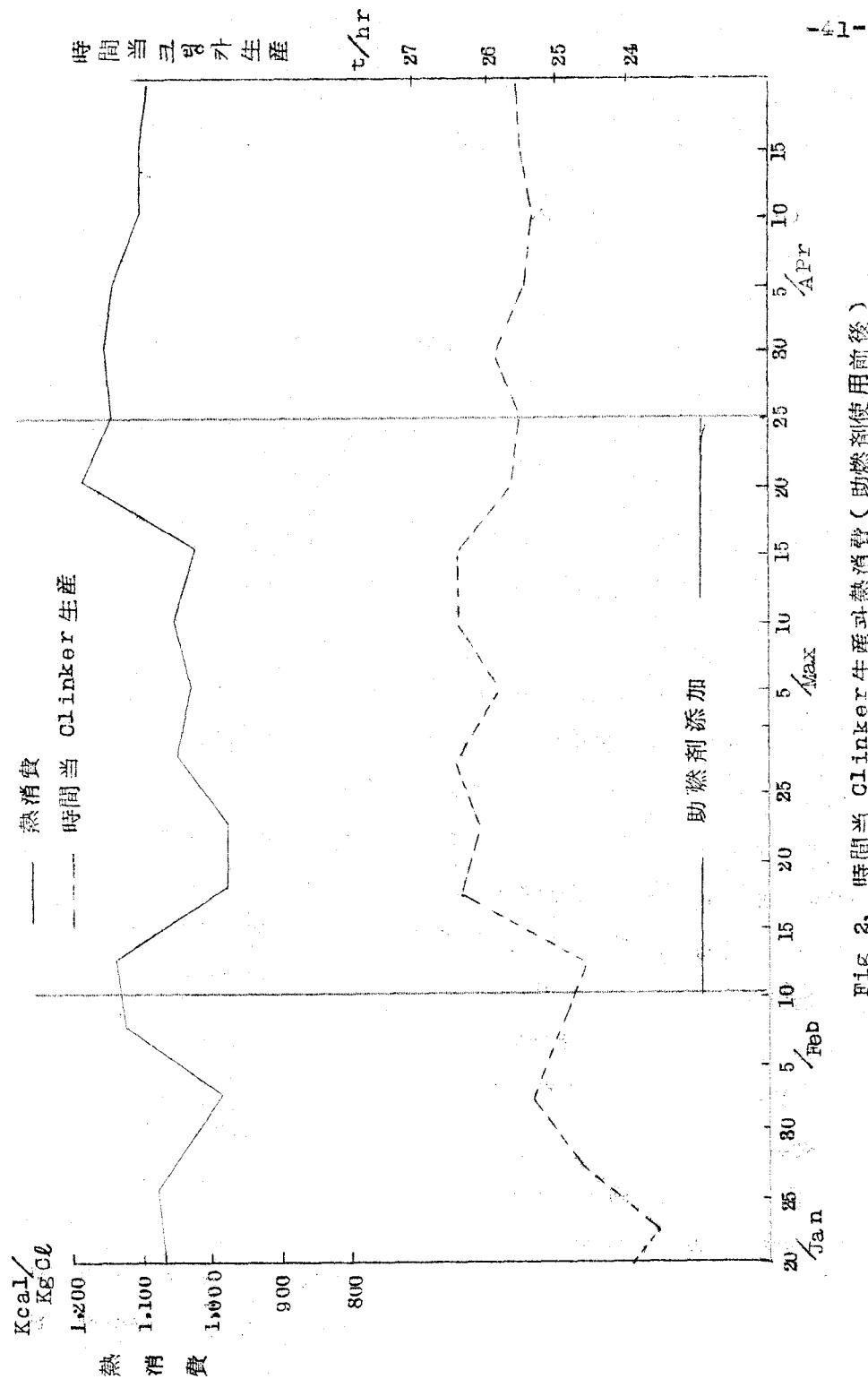


Fig. 2. 時間當 Clinker 生產と熱消費（助燃剤使用前後）